

Citation 3 (JP A 04-053563)

(page 3, lower-left column, lines 8-20)

Plant essential oils to be impregnated in the microporous beads obtained as above may include, for example, citronella, lemongrass oil, abies oil, oil of rose, jasmine oil, lavender oil, sandalwood oil, orange oil, lemon oil, peppermint oil, ylang-ylang oil, clove oil, geranium oil, Patchouli oil, cassia leaf oil, hawthorn flower oil, tuberose oil, nutmeg oil, aetheroleum caryophyllis, bay oil, spearmint oil, cumin-seed oil, cinnamon oil, petitgrain oil, key leaf oil, eucalyptus oil, linaloe oil, and neroli oil.

(page 3, lower-right column, lines 1-4)

Essential oil may include, for example, anethole, isoeugenol, eugenol, L-carvone, cuminaldehyde, cinnamic alcohols, cinnamaldehyde, geraniol, citral, citronellal, vanillin, borneol, L-menthol, eucalyptol, linalool, D-limonene, and 3-phenylpropione aldehyde.

(page 4, upper-left column, lines 15-20)

In addition to the use of the liquid deodorant of the invention as a deodorizer, essential oil and its ingredient can be used as an antibacterial or antiseptic against microbes, such as bacteria, yeast, and fungi. Moreover, it can be used for the purpose of evasion or killing of insects, such as cockroach, tick, and mosquito. In this case, the deodorant of the invention is useful for sustained release and for enhancing persistency.

Citation 3

3'

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-053563

(43)Date of publication of application : 21.02.1992

(51)Int.Cl.

A61L 9/01

(21)Application number : 02-162266

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 20.06.1990

(72)Inventor : IWASAKI MAKOTO
MAEJIMA NOBUYOSHI

(54) LIQUID DEODORIZER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject deodorizer consisting of a botanical essential oil and its component as an effective component, improved in ability for eliminating an offensive odor material by forming the deodorizer in such a way that the botanical essential oil and one kind of material selected among its components and impregnated into microporous beads are dispersed into aqueous medium.

CONSTITUTION: Liquid deodorizer is formed by dispersing, into aqueous medium, the botanical essential oil and at least one kind of material selected among its components and impregnated into microporous beads. The microporous beads are such particles as vacant in their inner parts having porous shells, and concerning their quality of material, a silica compound is particularly favorable. Also, such a material that the diameter of a particle is in a range from 0.1 to 20 μ m, an average diameter of the particle in a range from 0.5 to 10 μ m, and the diameter of a surface slot is in a range from 10 to 150 \AA ; is suitable. Concerning the botanical essential oil, for instance, citronella oil, lemon grass oil, and coniferous oil, etc., are recommended. The content of the microporous beads impregnated with the essential oil and its components in the liquid like deodorizer is usually selected in the range from 1 to 25weight%.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-53563

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月21日

A 61 L 9/01

R

7108-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 液状消臭剤

⑰ 特 願 平2-162266

⑱ 出 願 平2(1990)6月20日

⑲ 発 明 者 岩 崎 誠 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 前 島 伸 美 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 内 山 充

目 次

1. 発明の名称 液状消臭剤

2. 特許請求の範囲

1. 植物精油及びその成分の中から選ばれた少なくとも3種をマイクロポーラスビーズに含浸させたものを水性媒体に分散させて成る液状消臭剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な液状消臭剤、さらに詳しくは、植物精油やその成分に界面活性剤や安定剤、水などを加えて溶解又は乳化させて成る従来の液状消臭剤に比べて、優れた悪臭物質の除去効果を有する植物精油やその成分をマイクロポーラスビーズに含浸させたものを水性媒体に分散させて成る液状消臭剤に関するものである。

〔従来の技術〕

一般に、下水処理場、し尿処理場、産業廃水処理場、畜舎、埋立地、ゴミ処理場、ゴミ置場などの雰囲気中には、悪臭源となる硫化水素、メチル

メルカプタン、硫化メチル、二硫化メチルなどのイオウ化合物、アンモニア、トリメチルアミン、メチルアミンなどの窒素化合物が含まれていて、その悪臭が周辺環境の悪化をもたらしている。

このような臭気の脱臭方法としては、通常(1)感覚的消臭法、(2)物理的消臭法、(3)化学的消臭法及び(4)生物的消臭法に大別することができる。前記(1)の感覚的消臭法は、消臭剤自体のもつ香氣により悪臭をマスキングや中和することにより消臭する方法であって、簡便ではあるものの、悪臭を除去する能力に限界があるという欠点を有しているし、(2)の物理的消臭法においては、活性炭による吸着処理が広く利用されているが、装置の大型化を免れないという欠点がある。一方、(3)の化学的消臭法においては使用する薬剤に毒性があったり、取り扱いに注意を必要とするなどの問題があり、また(4)の生物的消臭法は、該物理的消臭法と同様に装置が大型化する上、臭気成分を分解する菌を培養するため、効果が十分に発揮されるまでに長時間を要するの

を免れないなどの欠点を有している。

このように、従来の消臭方法は、一長一短があり、必ずしも十分に満足しうる方法とはいえない。

ところで、植物精油やその成分は、人体に対する安全性が高く、かつ感覚的消臭能力と化学的消臭能力を兼ね備えていることから、消臭剤成分としてよく用いられている。

本発明者らは、この植物精油やその成分の悪臭物質に対する除去能について検討を重ね、先に精油成分の中で、とりわけ芳香族アルデヒド類が悪臭物質除去能、特にメチルメルカプタン及びアンモニアの除去能に優れていることを見出した。

しかしながら、このような精油やその成分は、通常界面活性剤、安定剤、水などを加えて溶解又は乳化させて液状消臭剤として用いられるが、該芳香族アルデヒド類に界面活性剤を混合すると、その構造やイオン性を変えても、多くの場合、特にメチルメルカプタンの除去において、該アルデヒド類単独使用の場合に比べて除去能力が著しく低下するのを免れないという問題が生じる。した

粉体であって、取り扱い性については必ずしも満足しうるものではなく、しかも、精油やその成分をマイクロポラスビーズに含浸させて成る消臭剤はこれまで全く見いだされていないのが実状である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、このような事情のもとで、植物精油やその成分を有効成分とし、これらを用いた従来の液状消臭剤における悪臭物質除去能力を向上させた液状消臭剤を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する植物精油やその成分を有効成分として含有する液状消臭剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、マイクロポラスビーズに植物精油やその成分を含浸させたものを水性媒体に分散させて成る液状消臭剤により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

がって、界面活性剤を使用せずに、該アルデヒド類単独使用の場合と同等の悪臭物質除去能を有する液状消臭剤の開発が強く望まれていた。

他方、消臭物質をマイクロポラスビーズに含浸させて成る消臭剤、例えば安定化二酸化塩素水溶液をマイクロポラスビーズに含浸させて成る殺菌・消臭剤（特開昭63-296758号公報）、硫酸第一鉄系液状消臭剤及び吸水性物質をシリカ系マイクロポラスビーズに保持させて成る消臭材料（特開昭63-57053号公報）、アミノ酸型又はペクイン型両性界面活性剤、ソルビタン系非イオン性界面活性剤、ノナノール及び吸水性物質をシリカ系マイクロポラスビーズに保持させて成る消臭材料（特開昭63-68169号公報）、液状消臭剤、腐敗防止剤、洗浄剤をそれぞれ別個にマイクロポラスビーズに含浸させたものを混合して成る消臭・クレンザー組成物（特開昭64-11198号公報）などが提案されている。

しかしながら、これらの消臭剤は、いずれも

すなわち、本発明は、植物精油及びその成分の中から選ばれた少なくとも1種をマイクロポラスビーズに含浸させたものを水性媒体に分散させて成る液状消臭剤を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明消臭剤において用いられるマイクロポラスビーズは内部が中空で、多孔質の外殻を有する粒子であって、その材質については特に制限はないが、特にシリカ系化合物が好ましい。また、粒子径が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、平均粒子径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ表面細孔径が $10 \sim 150 \text{Å}$ の範囲にあるものが好適である。

粒子径や表面細孔径が小さすぎると、精油やその成分のマイクロポラスビーズ単位重量当たりの含浸量が少なくなり、好ましくない。また粒子径が大きすぎると、該液体消臭剤を散布法や噴霧法により使用する場合、ノズルの目詰まりを生じることがあり、好ましくない。

このようなマイクロポラスビーズは、公知の方法（特公昭57-55454号公報）によって

製造することができる。例えばアルカリ金属ケイ酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属の硝酸塩の中から選ばれた少なくとも1種の水溶性無機化合物を含有する水溶液と適当な有機溶媒とを混合してW/O型エマルジョンを形成させたのち、このエマルジョン中の該無機化合物と反応して水不溶性沈殿を生成させる水溶性無機化合物の水溶液を、該エマルジョンと混合し、次いで生成した沈殿を取り出し、乾燥することによって、所望のマイクロポーラスビーズが得られる。

この際用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属のケイ酸塩が挙げられ、またアルカリ土類金属のハロゲン化物や硝酸塩としては、例えばマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ金属の塩化物、臭化物、硝酸塩などが挙げられる。これらの無機化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

リウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどが使用される。

化合物(I)と化合物(II)との反応は、常温、常圧下で良好に進行し、反応時間は短く、通常30分以内ではほぼ反応は終結するが、反応速度を高めるために、もちろん加熱操作などを行ってもよい。

反応終了後、生成した沈殿はろ過や遠心分離などの手段によって分離したのち、水洗、乾燥する。

このようにして得られたマイクロポーラスビーズに含浸させる植物精油としては、例えばシトロネラ油、レモングラス油、針葉油、ローズ油、ジャスミン油、ラベンダー油、白だん油、オレンジ油、レモン油、ハッカ油、イランイラン油、クローブ油、ゼラニウム油、パチュリ油、カシア葉油、サンザシ花油、チュベローズ油、ナッツメグ油、丁香油、ベイ油、スペアミント油、クミンシード油、ケイ皮油、ブチグレン油、ケイ葉油、ユーカリ油、リナロエ油、ネロリ油などが挙げられる。

また、適当な有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、さらにはクロシンなどが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

W/O型のエマルジョンを形成させるには、攪拌法や振とう法などが用いられるが、この際必要に応じ公知の乳化剤、例えばポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレートなどの非イオン性界面活性剤を用いてもよい。

前記水溶性無機化合物(I)と反応して、不溶性沈殿を生成させる水溶性無機化合物(II)としては、前記無機化合物(I)としてアルカリ金属ケイ酸塩を用いる場合には、アルカリ土類金属の塩化物、臭化物、硝酸塩、あるいは硫酸などの無機酸などが使用され、該化合物(I)としてアルカリ土類金属のハロゲン化物や硝酸塩を用いる場合には、アルカリ金属の炭酸塩、例えば炭酸ナト

また、精油成分としては、例えばアネトール、イソオイゲノール、オイゲノール、L-カルボン、クミンアルデヒド、ケイ皮アルコール、ケイ皮アルデヒド、ゲラニオール、シトラール、シトロネラール、シトロネロール、バニリン、ボルネオール、L-メントール、ユーカリプトール、リナロール、D-リモネン、3-フェニルプロピオンアルデヒドなどが挙げられる。

これらの精油やその成分の中で、芳香族アルデヒド類又はそれを含有する精油が好適である。該芳香族アルデヒド類としては、例えばケイ皮アルデヒド、クミンアルデヒド、バニリン、3-フェニルプロピオンアルデヒドなどが挙げられる。

本発明においては、これらの精油やその成分は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、マイクロポーラスビーズに含浸させる場合、該マイクロポーラスビーズは精油やその成分に対し、通常1〜10重量倍の割合で用いられる。

精油やその成分を含浸したマイクロポーラス

ビーズを水性媒体に分散させる方法については特に制限はなく、水などの水性媒体中に該マイクロポーラスビーズを加え、ミキサーなどで十分攪拌することにより、本発明の液状消臭剤が得られる。この液状消臭剤における精油やその成分を含浸したマイクロポーラスビーズの含有量は、通常1～25重量%の範囲で選ばれる。

本発明の液状消臭剤は、精油やその成分をマイクロポーラスビーズに含浸させたものを水性媒体に分散させたものであって、従来の精油やその成分を有効成分とする液状洗淨剤のように、界面活性剤を用いて乳化させたものでないため、従来のものに比べて優れた悪臭物質除去効果を有している。

本発明の液状消臭剤は、消臭剤としての用途以外に、該精油やその成分を、細菌や酵母、カビなどの微生物に対する抗菌や防腐の目的で使用する場合、あるいはゴキブリ、ダニ、蚊などの昆虫に対する忌避や殺虫の目的で使用する場合には、徐放性や持続性を高めるために有効である。

第 1 表

	B-6C	E-16C
形状・形態	球形多孔質中空シリカ	球形多孔質シリカ
粒子径範囲(μm)	0.5～6	0.5～16
平均粒子径(μm)	2.2	6.5
真密度 (g/cm^3)	2.1	2.1
かさ密度 (g/cm^3)	0.18	0.32
表面細孔範囲(\AA)	50～150	50～150
比表面積 (m^2/g)	545	694
全細孔容積(ml/g)	1.30	1.03
吸油率 ($\text{ml}/100\text{g}$)	165	125

〔実施例〕

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、マイクロポーラスビーズとして、鈴木油脂工業(株)製のシリカマイクロビーズ「ゴッドボールB-6C」及び「ゴッドボールE-16C」を用いた。これらのシリカマイクロビーズの物理的性質を第1表に示す。

(以下余白)

実施例1

試験管にクミンアルデヒド20mgとシリカマイクロビーズ「ゴッドボールE-16C」40mgを入れ、ラボミキサーで1分間振とう攪拌したのち、これに純水400mgを加え、ただちにラボミキサーで1分間振とう攪拌して液状消臭剤を調製した。

次に、1ℓ容のテドラーバッグにメチルメルカプタンガス1ℓを入れ、次いで前記液状消臭剤全量を添加して、メチルメルカプタン濃度の経時変化をガスクロマトグラフにより求めた。その結果を第2表に示す。

実施例2

実施例1において、シリカマイクロビーズ「ゴッドボールE-16C」の代わりに「ゴッドボールB-6C」を用いた以外は、実施例1と同様にしてテストを行った。その結果を第2表に示す。

比較例1

試験管にクミンアルデヒド20mgと界面活性剤

第 2 表

	メチルメルカブタン濃度 (ppm)				
	ブランク	10分後	20分後	32分後	60分後
実施例1	4.02	3.37	2.69	2.03	0.79
実施例2	4.02	3.34	2.55	1.97	0.64
比較例1	3.99	3.37	3.08	2.43	1.48

「T w e e n 2 0」〔東京化成工業(株)製〕40mgと純水400mgとを加え、ラボミキサーで1分間振とう攪拌して乳化させ、液状消臭剤を調製した。

次いで、実施例1と同様にして、メチルメルカブタンの消臭テストを行った。その結果を第2表に示す。

(以下余白)

第2表から、試験開始60分後のメチルメルカブタン濃度減少量より求めたクミンアルデヒド1mg当たりのメチルメルカブタン除去量を算出すると、実施例1: 7.1nmol/mg、実施例2: 7.6nmol/mg、比較例1: 5.6nmol/mgとなる。

これから分かるように、シリカマイクロビーズにクミンアルデヒドを含浸させて、水に分散させたものは、従来技術である界面活性剤及び水でクミンアルデヒドを乳化させたものより、効果が27~36%高い。

〔発明の効果〕

本発明の液状消臭剤は、精油やその成分をマイクロポーラスビーズに含浸させたものを水性媒体に分散させたものであって、従来の精油やその成分を界面活性剤や水などを用いて乳化させた液状消臭剤に比べて、悪臭物質の防除効果に優れている。

また、精油やその成分として、微生物に対する抗菌作用や昆虫に対する忌避作用を有するものをマイクロポーラスビーズに含浸させ、これを水性

媒体に分散させたものを、微生物に対する抗菌剤や昆虫に対する忌避剤として用いる場合、徐放性及び持続性を高める効果が期待できる。

特許出願人 栗田工業株式会社

代理人 内 山 充